

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63253068
PUBLICATION DATE : 20-10-88

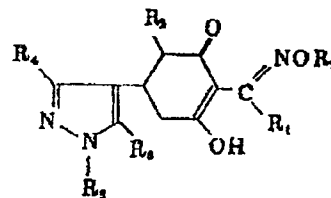
APPLICATION DATE : 10-04-87
APPLICATION NUMBER : 62088304

APPLICANT : NIPPON NOHYAKU CO LTD;

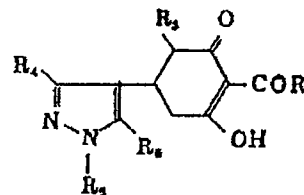
INVENTOR : OKAWA KATSUMASA;

INT.CL. : C07D231/12 A01N 43/56 C07D231/16
C07D231/18 C07D231/20 C07D231/38

TITLE : CYCLOHEXENE DERIVATIVE,
PRODUCTION THEREOF, HERBICIDE
AND WEEDING METHOD



I



II

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [R_1 is alkyl; R_2 is (halo) alkyl, (halo)alkenyl or (halo)alkinyl; R_3 is H, alkyl, alkylthio or alkoxycarbonyl; R_4 is alkyl or phenyl; R_5 is alkyl or (halogen or alkylsubstituted) phenyl; R_6 is halogen, alkyl, alkylsulfinyl, mono- or dialkylamino, phenoxy, etc.] or salt thereof.

EXAMPLE: 5-(5-Chloro-1, 3-dimethylpyrazol-4-yl)-2-(1-ethoxyiminopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexene-1-one.

USE: A herbicide exhibiting excellent selectivity to soybean or wheat.

PREPARATION: For example, a compound expressed by formula II is reacted with a compound expressed by the formula R_2ONH_2 to provide the aimed compound expressed by formula I.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-253068

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1998)10月20日

C 07 D 231/12

A 01 N 43/56

C 07 D 231/16

231/18

231/20

231/38

6529-4C

C-7215-4H

D-7215-4H

6529-4C

6529-4C

6529-4C

6529-4C

審査請求 未請求 発明の数 4 (全27頁)

⑭ 発明の名称 シクロヘキセン誘導体及びその製造方法並びに除草剤並びに除草方法

⑮ 特 願 昭62-83304

⑯ 出 願 昭62(1987)4月10日

⑰ 発明者 浜 口 洋 京都府京都市伏見区深草堀田町10-1, A804
 ⑱ 発明者 河 野 栄 司 兵庫県西宮市仁川百合野町7-20
 ⑲ 発明者 高 石 日 出 男 兵庫県西宮市甲子園6番町12-22
 ⑳ 発明者 馬 淵 勉 大阪府河内長野市本多町5-6
 ㉑ 発明者 大 河 勝 正 大阪府河内長野市向野町625-16
 ㉒ 出 願 人 日本農薬株式会社 東京都中央区日本橋1丁目2番5号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 琴 経 夫 外2名

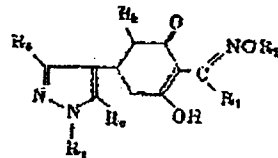
明 細 書

1. 発明の名称

シクロヘキセン誘導体及びその製造方法並びに除草剤並びに除草方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1) :



(式中、 R_1 は炭素原子数1~5のアルキル基を示し、 R_2 はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1~5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3~5のアルケニル基又は炭素原子数3~4のアルキニル基を示し、 R_3 は水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数1~5のアルキルチオ基又はアルキル基の炭

素原子数が1~5のアルコキシカルボニル基を示し、 R_4 は炭素原子数1~5のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_5 は炭素原子数1~5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1~5のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、 R_6 はハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基、炭素原子数1~5のアルキルチオ基、炭素原子数1~5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1~5で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1~3のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で置換されるシクロヘキセン誘導体又はその塩。

(2) R_1 が炭素原子数1~5のアルキル基であり、 R_2 が炭素原子数1~5のアルキル基又はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子

数1~5のアルキル基であり、 R_1 が酸素原子、炭素原子数1~5のアルキル基又はアルキル基の炭素原子数1~5のアルコキシカルボニル基であり、 R_2 が炭素原子数1~5のアルキル基であり、 R_3 が炭素原子数1~5のアルキル基又はフェニル基であり、 R_4 がハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基又は炭素原子数1~5のアルキルチオ基である特許請求の範囲第1項記載のシクロヘキセン誘導体又はその塩。

- (3) R_1 がエチル基又はn-プロピル基であり、 R_2 がエチル基、プロペニル基、ブチニル基又はクロロプロペニル基であり、 R_3 が酸素原子又はアルキル基の炭素原子数1~5のアルコキシカルボニル基であり、 R_4 がメチル基又はエチル基であり、 R_5 がメチル基又はフェニル基であり、 R_6 が塩素原子、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基である特許請求の範囲第2項記載のシクロヘキセン誘導体又はその

る特許請求の範囲第3項記載の化合物。

- (4) 5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-クロラセオキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (5) 5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-(3-クロロ-2-プロペニルオキシイミノ)プロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (6) 5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-5-(1-エトキシイミノ)ブチル)-3-ヒドロキシ-2-オキシ-5-シクロヘキセンカルボン酸メチルエステル又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (7) 2-(1-エトキシイミノ)ブチル)-5-ヒドロキシ-5-(1, 3, 5-トリメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。

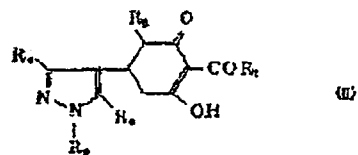
塩。

- (8) 5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (9) 5-(1, 3-ジメチル-4-メチルチオピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (10) 5-(5-クロロ-5-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (11) 5-(3-クロロ-5-エチル-1-メチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である

シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。

- (12) 2-(1-エトキシイミノ)ブチル)-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (13) 2-(1-エトキシイミノ)ブチル)-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第5項記載の化合物。
- (14) 5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-4-メチル-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第2項記載の化合物。

一投式(1)：

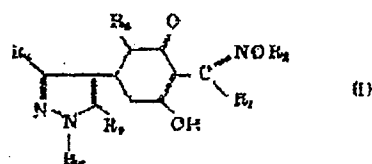


(式中、 R_1 は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、 R_2 は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を示し、 R_3 は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_4 は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されてもよいフェニル基を示し、 R_5 はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異ってもよいセノ又はジアルキルアミノ基、フェノキ

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は前記に同じ。)

で表わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩の製造方法。

例 一般式(ii)：



(式中 R_1 は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、 R_2 はハロゲン原子によって置換されてもよい炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されてもよい炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示し、 R_3 は水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を

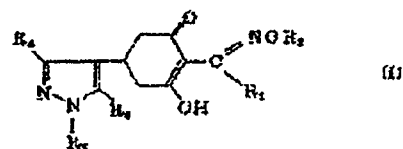
示し、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で表わされる化合物を塩基の存在下、一般式



(式中、 R_2 はハロゲン原子によって置換されてもよい炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されてもよい炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示す。)

で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式(i)：



示し、 R_1 は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_2 は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されてもよいフェニル基を示し、 R_3 はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異ってもよいセノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

で表わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含有することを特徴とする除菌剤。

例 一般式(i)において、 R_1 が炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R_2 が炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換さ

れても良い炭素原子数3～5のアルケニル基であり、 R_3 が水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基であり、 R_4 が炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R_5 が炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基であり、 R_6 がヘロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基であるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含有することを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の除草剤。

08 一般式Iにおいて、 R_1 がエチル基又はn-プロピル基であり、 R_2 がエチル基、プロピル基、ブチニル基又はクロロプロピニル基であり、 R_3 が水素原子又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基であり、 R_4 がメチル基又はエチル基であり、 R_5 がメチル基又はフェニル基であり、 R_6 が炭素原子、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基で

あるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含有することを特徴とする特許請求の範囲第17項記載の除草剤。

09 有効成分が5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

10 有効成分が5-(1, 3-ジメチル-4-メチルチオピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

11 有効成分が5-(5-クロロ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

12 有効成分が5-(5-クロロ-3-エチル-1-メチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

13 有効成分が5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-クロチルオキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

14 有効成分が5-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-(5-クロロ-2-プロピニルオキシイミノ)プロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

15 有効成分が6-(5-クロロ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-(1-

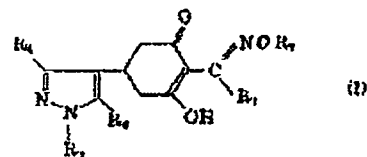
エトキシイミノプロピル)-4-ヒドロキシ-2-オキシ-3-シクロヘキセンカルボン酸メチルエステル又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

16 有効成分が2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-5-(1, 3, 5-トリメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

17 有効成分が2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-1, 3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

18 有効成分が2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-6-(5-メトキシ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第18項記載の除草剤。

- 04 有効成分が5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミダゾビル)-5-ヒドロキシ-4-メチル-2-シクロヘキセン-1-オン又はその塩である特許請求の範囲第17項記載の除草剤。
- 05 畑作用である特許請求の範囲第16項記載の除草剤。
- 06 出芽前処理用である特許請求の範囲第50項記載の除草剤。
- 07 出芽後処理用である特許請求の範囲第50項記載の除草剤。
- 08 大豆用又は小麦用である特許請求の範囲第31項記載の除草剤。
- 09 大豆用又は小麦用である特許請求の範囲第32項記載の除草剤。
- 10 雑草しからぬ雑草から植物を保護するために一般式(II)：



(式中、 R_1 は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、 R_2 はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示し、 R_3 は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を示し、 R_4 は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_5 は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、 R_6 はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルケニル基又はフェニル基であり、 R_7 がハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基である特許請求の範囲第36項記載の除草方法。

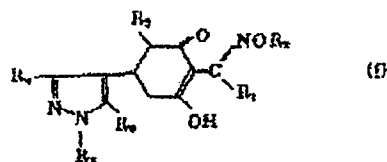
- 5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)で置わされるシクロヘキセン誘導体又はその塩を有効成分として含有する除草剤を有効成分量として1ヘクタール当たり0.01g～5.0g施すことを特徴とする除草方法。
- 05 R_1 が炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R_2 が炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基であり、 R_3 が水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基であり、 R_4 が炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R_5 が炭素原子数1～5のアル

キル基又はフェニル基であり、 R_6 がハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基である特許請求の範囲第36項記載の除草方法。

- 06 畑作に処理する特許請求の範囲第35項記載の除草方法。
- 07 出芽前に処理する特許請求の範囲第37項記載の除草方法。
- 08 出芽後に処理する特許請求の範囲第37項記載の除草方法。
- 09 作物が大豆又は小麦である特許請求の範囲第58項記載の除草方法。
- 10 作物が大豆又は小麦である特許請求の範囲第59項記載の除草方法。

3 発明の詳述

本発明は一般式(II)：



(式中、 R_1 は炭素原子数1～5のアルキル基を示し、 R_2 はハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数1～5のアルキル基、ハロゲン原子によって置換されても良い炭素原子数3～5のアルケニル基又は炭素原子数3～4のアルキニル基を示し、 R_3 は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルキルチオ基又はアルキル基の炭素原子数が1～3のアルコキシカルボニル基を示し、 R_4 は炭素原子数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_5 は炭素原子数1～5のアルキル基又はハロゲン原子又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されても良いフェニル基を示し、 R_6 はハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～

5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～3で同一でも異っても良いモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示す。)

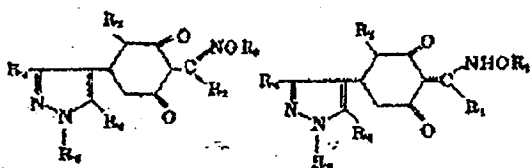
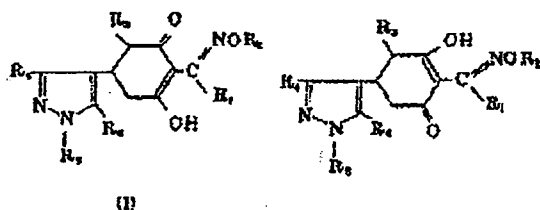
で置換されるシクロヘキセン誘導体又はその塩及びその製造方法並びに除草剤並びに除草方法に供するものである。

シクロヘキセン誘導体が除草剤として有用であることは特公昭57-8099号公報、特開昭57-200350号公報等に記載されている。

しかしながら本発明者等は、除草活性が増強され作物と有害雑草との選択性のある安全な除草剤を鋭意研究し、一般式(I)で表わされる化合物が文献未記載の新規化合物で強い除草活性を有し、大豆等にすぐれた選択性を有することを見出し、本発明を完成させたものである。

本発明の一般式(I)で表わされるシクロヘキセ

ン誘導体は下記に示す互変異性体を有し、本発明はこれらの互変異性体をも包含するものである。



本発明の一般式(II)で表わされるシクロヘキセン誘導体の互変異体としては例えば次の如きものがあげられる：

R_6 の置換基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル等のアルキル基等を例示することができ、メチル基又はn-プロピル基が好ましい。

R_1 の置換基としては、例えば R_1 で示されるアルキル基の他、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル、クロロブチル、クロロペンチル、ブロモメチル、ブロモエチル、ブロモプロピル、ブロモブチル、ブロモペンチル、フッロメチル、ジフッロメチル、トリフッロメチル、フッロエチル、ジフッロエチル、トリフッロエチル、テトラフッロエチル、フッロプロピル、フロロブチル、フロロペンチル等のヘロアルキル基、フロベニル、ブタニル、ペンテニル等のアルケニル基、クロロフロベニル、フロモフロベニル、フロロフロベニル、クロロブタニル、フロモブタニル、フロロブタニル、クロロペンテニル、フロモペンテニル、フロロペンテニル等のアル

ケニル基、プロピニル、ブチニル、ペンチニル等のアルケニル基等の置換基を例示することができ、好ましくはエチル基、プロペニル基、ブチニル基、クロロプロペニル基がよい。

R_2 の置換基としては、例えば水素原子、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル等のアルキル基、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ等のアルキルチオ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、i-プロポキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基を例示することができ、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が好ましい。

R_3 の置換基としては、例えば R_1 で例示のアルキル基、フェニル基を例示することができ、好ましくはメチル基、エチル基が挙げられる。

R_4 の置換基としては、例えば R_1 で例示のアルキル基、フェニル基、クロロフェニル、ジクロロフェニル、プロモフェニル、フロロフェニル、

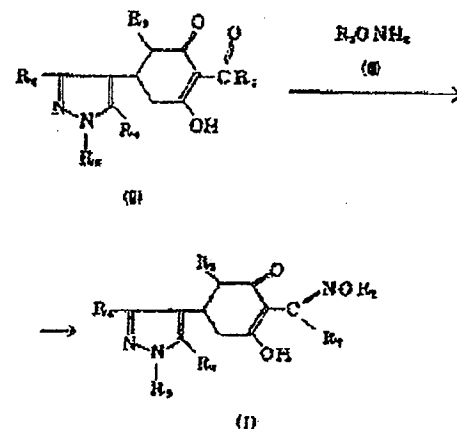
メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル等の置換フェニル基を例示することができ、好ましくはメチル基、フェニル基を挙げることができる。

R_5 の置換基としては、例えばクロロ、プロモ、フロロ等のハロゲン原子、 R_1 で例示のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、n-ペンチルオキシ等のアルコキシ基、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、n-ペンチルチオ等のアルキルチオ基、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、n-プロピルスルフィニル、i-プロピルスルフィニル、n-ブチルスルフィニル、i-ブチルスルフィニル、n-ペンチルスルフィニル等のアルキルスルフィニル基、メチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルア

ミノ、i-プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-n-プロピルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルプロピルアミノ、エチルプロピルアミノ等のモノ又はジアアルキルアミノ基、フェノキシ基、モノクロロフェノキシ、ジクロロフェノキシ、トリクロロフェノキシ、モノプロモフェノキシ、ジプロモフェノキシ、トリプロモフェノキシ、モノフロロフェノキシ、ジフロロフェノキシ、トリフロロフェノキシ、クロロプロロフェノキシ等の同一又は異っても多く1〜3個のハロゲン原子によって置換されたフェノキシ基、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、トリメチルフェノキシ、エチルフェノキシ、ジエチルフェノキシ、トリエチルフェノキシ、メチルエチルフェノキシ、プロピルフェノキシ等の同一又は異っても多く1〜3個のアルキル基で置換されたフェノキシ基フェニルチオ基を例示することができ、好ましくは塩素原子、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基を挙げることができる。又一般式(I)で表わされ

るシクロヘキセン誘導体の塩としては、例えばカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩の塩、マンガ、銅、亜鉛、鉄、バリウム等の塩を挙げることができる。

本発明の一般式(I)で表わされるシクロヘキセン誘導体の代表的な製造方法として下記に図示する製造方法を例示することができる。



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は前記に同じ。)

即ち、一般式(II)で表わされる化合物と一般式(III)で表わされる化合物とを不活性溶媒中、塩基の存在下又は不存在下に反応させることにより一般式(II)で表わされるシクロヘキササン誘導体を得ることができる。

本発明で利用できる不活性溶媒としては本反応を等しく進行せしめるものであれば良く、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチルエステル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン、アトラヘイドロフラン等の環状エーテル類を示すことができる。

本発明で利用できる塩基としては、無機塩基としては例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ金属又はア

ルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、アルコラート等を挙げることができ、有機塩基としてはトリエチルアミン等の第三級アミン、ピリジン等を示すことができる。

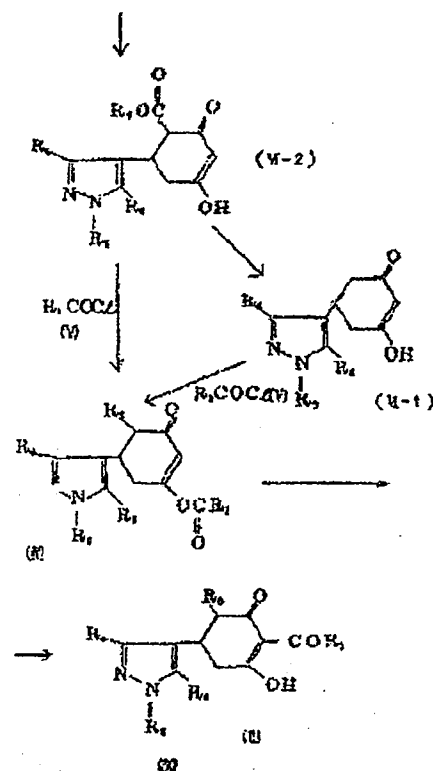
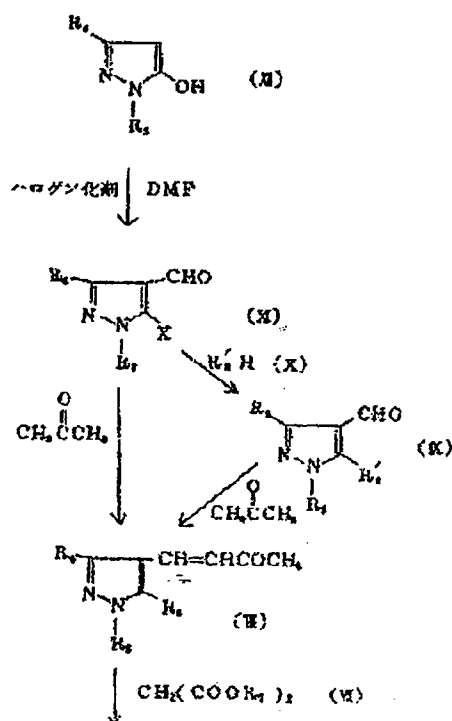
本反応は等モル反応であるので反応剤は等モル使用すれば良いが一般式(II)又は一般式(III)で表わされる化合物を過剰に使用しても良い。

反応温度は0℃乃至室温の範囲から選択すれば良く好ましくは10℃乃至50℃の範囲から選択すれば良い。

反応時間は反応剤の量及び反応温度によって一定しないが、数分乃至48時間の範囲から選択すれば良い。

反応終了後例えば溶媒抽出等の方法によって処理し、ドライクロマトグラフィー又は再結等の操作で精製することによって目的とする一般式(II)で表わされるシクロヘキササン誘導体を得ることができる。

一般式(II)で表わされる化合物は例えば下記に図示する方法により製造することができる。



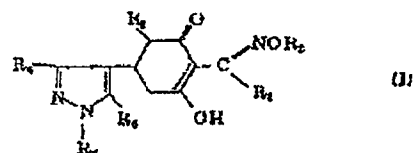
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は前記に同じく、 X はハロゲン原子を示し、 R_6 は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルキルスルフィニル基、アルキル基の炭素原子数が1～5で同一でも異ってもよいモノ又はジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ハロゲン原子及び/又は炭素原子数1～5のアルキル基で置換されたフェノキシ基、又はフェニルチオ基を示し、 R_7 は炭素原子数1～5のアルキル基を示す。)

即ち、一般式(1)で表わされる化合物をウィルスマイヤー反応により一般式(2)で表わされる化合物とし、該化合物を一般式(3)で表わされる化合物と反応させ一般式(4)で表わされる化合物とし、該化合物を一般式(5)で表わされる化合物と反応させて一般式(6)で表わされる化合物とし、該化合物(6)を一般式(7)で表わされる化合物と反応させて一般式(8-2)で表わされる化合物とし、該化合物(8-2)を原料と

ン酸反応することにより一般式(9-1)で表わされる化合物とし、該化合物(9-1)又は一般式(9-2)で表わされる化合物と一般式(10)で表わされる化合物とを反応させて一般式(11)で表わされる化合物とし、該化合物を脱水反応することにより一般式(12)で表わされる化合物を製造することができる。

本発明の一般式(1)で表わされる化合物の代表例を第1表に例示するが本発明はこれらに限定されるものではない。


一般式(1)：








第1表



例	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
1	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	Cl	$\alpha_D^{20} 15570$
2	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	$9-Cl-C_6H_4-$	m.p. 91.0°C
3	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	Cl	m.p. 84.7°C
4	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	Cl	$\alpha_D^{20} 15531$
5	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	$\alpha_D^{20} 15449$
6	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	$OCCH_3$	$\alpha_D^{20} 15397$
7	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	OC_2H_5	$\alpha_D^{20} 15323$







例	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
8	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	CH_3	$\alpha_D^{20} 15528$
9	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	$8-Cl-C_6H_4-$	$\alpha_D^{20} 15519$
10	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	$8-Cl-C_6H_4-$	$\alpha_D^{20} 15597$
11	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	SC_2H_5-	m.p. 94.0°C
12	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	$8-Cl-C_6H_4-$	m.p. 124.0°C
13	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	Cl	m.p. 82.0°C
14	CH_3	C_2H_5	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	Cl	$\alpha_D^{20} 15318$








K	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物性
15	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5575
16	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5552
17	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5450
18	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5393
19	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ 	n _D ²⁰ 1.5588
20	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅ · 1	m.p. 60°C
21	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5583



K	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物性
22	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ 	n _D ²⁰ 1.5616
24	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ 	n _D ²⁰ 1.5522
24	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5566
25	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅ · 1	n _D ²⁰ 1.5523
26	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁰ 1.5703
27	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃		未測定

K	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物性
28	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5174
29	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5277
30	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5273
31	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ 	n _D ²⁰ 1.5417
32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	m.p. 728°C
33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F	n _D ²⁰ 1.5389
34	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5438
35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5521






K	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物性
36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5296
37	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5421
38	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5551
39	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅ · 1	n _D ²⁰ 1.5522
40	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SC ₂ H ₅ · 1	n _D ²⁰ 1.5563
41	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	n _D ²⁰ 1.5386
42	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁰ 1.5528
43	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁰ 1.5426





№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物 性
44	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁰ 1.5587
45	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		n _D ²² 1.5742
46	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		m.p. 94.0°C
47	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁷ 1.5753
48	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		粘 稠 物
49	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁵ 1.5423


№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物 性
50	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃			n _D ²² 1.5784
51	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃			粘 稠 物
52	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃			m.p. 10.59°C
53	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	n _D ²⁰ 1.5450
54	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	1-C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	粘 稠 物
55	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		CH ₃	Cl	粘 稠 物




№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物 性
56	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃		粘 稠 物
57	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ¹⁸ 1.5243
58	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ²⁷ 1.5247
59	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ²⁶ 1.5332
60	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃		n _D ¹⁷ 1.5470
61	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ¹⁵ 1.5342
62	C ₂ H ₅	1-C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ¹² 1.5534



№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物 性
63	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ Cl	H	CH ₃	CH ₃	Cl	m.p. 13.20°C
64	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	m.p. 5.4°C
65	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ¹⁸ 1.5425
66	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ²⁰ 1.5476
67	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ²¹ 1.5398
68	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ¹⁴ 1.5655
69	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	n _D ¹⁷ 1.5562
70	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	m.p. 26.6°C





Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
71	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3		n_D^{20} 1.5466
72	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3		n_D^{20} 1.5728
75	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3		n_D^{20} 1.5518
74	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		Cl_2	n_D^{20} 1.5667
76	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		OCH_3	n_D^{20} 1.5723


Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
74	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		OCH_3	n_D^{20} 1.5672
77	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		SCl_2	n_D^{20} 1.5651
78	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		OCH_3	n_D^{20} 1.5673
79	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3	Cl_2	m.p. 8.3°C
80	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	$1-C_4H_9$	CH_3	Cl_2	溶解性
81	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H		CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5709






Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
82	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H		CH_3	OCH_3	n_D^{20} 1.5642
83	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	CH_3	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5292
84	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	$COOCH_3$	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5549
85	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5360
86	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5494
87	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5540
88	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3	OCH_3	n_D^{20} 1.5543




Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
89	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		OCH_3	n_D^{20} 1.5656
90	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		OCH_3	n_D^{20} 1.5726
91	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3		SCl_2	n_D^{20} 1.5607
92	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5572
93	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3	Cl_2	n_D^{20} 1.5548
94	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	CH_3	CH_3	OCH_3	n_D^{20} 1.5432


Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	物性
95	C_2H_5	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	H	CH_3		Cl_2		結晶物
96	C_2H_5	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	H	CH_3		OCH_3		$n_D^{20} 1.5115$
97	C_2H_5	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	Cl_2		$n_D^{20} 1.5115$
98	C_2H_5	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	H	CH_3	CH_3	Cl_2		m.p. 7.23°C
99	C_2H_5	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	Cl_2		m.p. 9.77°C
100	$n-C_4H_9$	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	H	CH_3	CH_3	Cl_2		$n_D^{20} 1.5102$
101	$n-C_4H_9$	$CH_2CH=CHCH_2CH_2H$	H	CH_3	CH_3	Cl_2		$n_D^{20} 1.5270$



Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
102	$n-C_2H_5$	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3 	$n_D^{20} 1.5122$
103	$n-C_2H_5$	CH_3	H	CH_3	CH_3	SC_2H_5 	$n_D^{20} 1.5143$
104	$n-C_2H_5$	CH_3	H	CH_3		Cl_2	$n_D^{20} 1.5171$
105	$n-C_2H_5$	CH_3	H	CH_3		OCH_3	結晶物
106	$n-C_2H_5$	CH_3	H	C_2H_5	C_2H_5	Cl_2	$n_D^{20} 1.5173$
107	$n-C_2H_5$	CH_3	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	Cl_2	$n_D^{20} 1.5260$
108	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	Cl_2	$n_D^{20} 1.5153$






Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
109	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	Cl_2	$n_D^{20} 1.5317$
110	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	CH_3	$n_D^{20} 1.5318$
111	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	OCH_3	m.p. 4.27°C
112	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	OCH_3	$n_D^{20} 1.5155$
113	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	SC_2H_5	m.p. 4.27°C
114	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	SC_2H_5	$n_D^{20} 1.5150$
115	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	$n_D^{20} 1.5256$
116	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3		CH_3	$n_D^{20} 1.5311$


Δ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	物性
117	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3		Cl_2	$n_D^{20} 1.5545$
118	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3		CH_3	$n_D^{20} 1.5405$
119	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3		Cl_2	$n_D^{20} 1.5446$
120	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3		Cl_2	$n_D^{20} 1.5430$
121	$n-C_2H_5$	C_2H_5	H	CH_3		OCH_3	$n_D^{20} 1.5477$




λ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	物性
122	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	H	CH_3	H		OC_2H_5	$n_D^{20} 1.5373$
125	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	H	CH_3	H		SCH_3	$n_D^{20} 1.5767$
124	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	H	CH_3	H		OCH_3	$n_D^{20} 1.5742$
125	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	H	C_2H_5	H	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5464$
124	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5694$
127	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	SC_2H_5-1	CH_3	CH_3	CH_3	SC_2H_5-1	$n_D^{20} 1.5449$
128	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	COOC_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5249$

λ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	物性
129	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	COOC_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5250$
130	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	C_2H_5	COOC_2H_5	CH_3	CH_3		CCl_4	$n_D^{20} 1.5394$
131	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	H	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5643$
132	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$1\text{-C}_6\text{H}_7$	H	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5354$
133	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$	H	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	m.p. 9.8°C
134	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	H	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	m.p. 5.0°C
135	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	H	CH_3	CH_3	CH_3	CCl_4	$n_D^{20} 1.5289$

λ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	物性
136	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H	CH_3	CH_3	$n_D^{20} 1.5406$
137	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H	CH_3	OCH_3	$n_D^{20} 1.5369$
138	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H	CH_3	OC_2H_5	$n_D^{20} 1.5511$
139	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H	CH_3	SCH_3	m.p. 6.35°C
140	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H	CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$n_D^{20} 1.5409$
141	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		CH_3	$n_D^{20} 1.5480$
142	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		CH_3	$n_D^{20} 1.5467$

λ	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	物性
143	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		CH_3	$n_D^{20} 1.5422$
144	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		CCl_4	$n_D^{20} 1.5705$
145	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		OCH_3	$n_D^{20} 1.5678$
146	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		OC_2H_5	$n_D^{20} 1.5462$
147	$n\text{-C}_6\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CH_3	H		SCH_3	$n_D^{20} 1.5795$

炭素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物性
143	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃		OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5717
147	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5413
150	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5115
151	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	SO ₂ CH ₃ -I	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃ -I	n _D ²⁰ 1.5543
152	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5517
153	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	COOCH ₃ CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5300
154	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5575
155	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5592

炭素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	物性
156	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃		OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5632
157	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃		SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5745
158	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5428
159	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5500
160	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5471
161	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃		OCH ₃	n _D ²⁰ 1.5754
162	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	COOCH ₃ CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5332

炭素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	物性
145	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ CH=CH-	H	CH ₃	C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5329

第1表中各符号は前欄表である化合物のNMR (核磁気共鳴スペクトル) データを第2表に示す。

第2表

化合物番号	¹ H NMR (ppm)
27	1.17 (t, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.47~3.37 (m, 7H), 3.59 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 2.16~2.77 (m, 5H)
48	1.20 (t, 3H), 1.33 (t, 3H), 1.29 (s, 3H), 2.46~2.61 (m, 7H), 3.61 (s, 3H), 4.12 (q, 2H), 2.08 (m, 5H)
51	1.17 (t, 3H), 1.52 (t, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.45~2.47 (m, 7H), 3.60 (s, 3H), 4.10 (q, 2H), 2.29 (d, 2H), 2.55 (d, 2H)
54	1.26 (t, 3H), 1.27 (d, 6H), 1.38 (t, 3H), 2.33~2.40 (m, 7H), 2.75 (s, 3H)
55	1.14 (t, 3H), 1.29 (t, 3H), 2.3~3.5 (m, 7H), 3.86 (s, 3H), 4.07 (d, 2H), 2.57 (s, 5H)

粘結剤、含水結晶ともいわれる合成高分散結晶で、製品により硫酸カルシウムを主成分として含むものもある）、活性炭、イオウ粉末、粘土、珪酸塩粘土、レンガ粉砕物、フライアッシュ、砂、硫酸カルシウム、硫酸カルシウム等の無機珪酸塩粉末；籾安、腐安、硝安、尿素、塩安等の化学肥料、粘結剤を挙げることができる。これらは単独で若しくは2種以上の混合物の形で使用される。液体の固体となりうる材料としては、それ自体溶解性を有するもののほか、溶解性を有さずとも補助剤の助けにより有効成分化合物を分散せしめることとなるものから選ばれ、例えば次のものがあるが、これらは単独で若しくは2種以上の混合物の形で使用される；水、アルコール類（例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル類（例えばエチルエーテル、ジオキサン、

セロソルブ、ジプロピルエーテル、ナトリウムフロラン）、脂肪族炭化水素類（例えばカンリ、鉱油）、芳香族炭化水素類（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アルキルナフタレン）、ハロゲン化炭化水素類（例えばジクロロエタン、塩素化ベンゼン、クロホルム、四塩化炭素）、エステル類（例えば酢酸ニチル、シブチルアクリレート、ジイソプロピルアクリレート、ジオクチルアクリレート）、酸アミド類（例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、ニトリル類（例えばアセトニトリル）、ジメチルホルムアミド等。

補助剤としては次のものを挙げることができる。これらの補助剤は目的に応じて使用される。ある場合には2種以上の補助剤を併用する。またある場合には、全く補助剤を使用しないこともある。有効成分化合物の乳化、分散、可溶化または及び混濁の目的のために界面活性剤が使用される。例えば次のものが挙げられる；ポリ

オキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高炭数脂肪族エステル、ポリオキシエチレン脂肪族エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、アルキルアリールスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル等、有効成分化合物の分散安定化、粘濁または及び結晶の目的のために例えば次のものを使用することもよい；カゼイン、ゼラチン、でん粉、アルブミン、ノナールセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、松根油、樟油、メントナイト、リグニンスルホン酸塩等。

固体制品の流動性改良の目的のために次のものを使用することもよい；ワックス等、ステアリン酸塩、脂肪酸アルキルエステル等。

流動性製品の所成り剤として次のものを使用することもよい；ナフタレンスルホン酸塩、

高炭数脂肪族等。

溶剤例えばシリコン油等を添加することも可能である。

有効成分の配合は必要に応じて加減し得る。粉剤成いは粒剤とする場合は通常0.5~20%（重量）、また乳剤成いは水和剤とする場合は、0.1~50%（重量）が適当である。

本発明除草剤は、各種雑草を殺殺し若しくは生育を抑制するため、そのまゝ、または水等で適宜に希釈し若しくは懸濁させた形で殺草若しくは生育抑制に有効な量を、当該雑草にまたは当該雑草の発生若しくは生育が好ましくない場所において播種または土壌に適用して使用される。

本発明除草剤の使用量は種々の因子、例えば目的、対象雑草、雑草または作物の発生／生育状況、雑草の発生傾向、天候、環境条件、節型、施用方法、施用場所、施用時期等によって変化する。

本発明の除草剤を例えば大豆又は小麦等の適

殺的除草剤として使用する場合には、本発明化合物又はその塩を1ヘクタール当たり40g～5kgの範囲で処理すれば良く、好ましくは0.1～2kgの範囲から選択して処理すれば良い。

本発明除草剤を他の除草剤と混合する場合に、多くの場合、単用の場合よりも低濃度で有効となることを考慮すれば本発明化合物の投与量は更に少ない濃度範囲から選択することも可能である。

本発明除草剤は、とりわけ雑作物の雑草の萌芽前から生育期の処置剤として価値が高いが、更に防除対象草種、防除適期の拡大のため或いは施量の減量ををはかるために他の除草剤と混合使用することも可能で、本発明の範囲に属する。

本発明の除草剤と混合して使用できる除草剤としては例えば、

カーバメート系除草剤

メチル3,4-ジクロロフェニルカーバメート
(一般名スウェーブ、Sweep)

インプロピル3-クロロフェニルカーバメート

5-(3,4-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア(一般名リネロン、Linuron)

3-(4-クロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア(一般名モノリネロン、Monolinuron)

3-(4-ブromo-3-クロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア(一般名クロルプロムロン、Chlorbromon)

アニライド系除草剤

2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-メトキシメチルアセトアニリド(一般名アラクロール、Alachlor)

N-ブトキシメチル-2-クロロ-2',6'-ジニチルアセトアニリド(一般名ブタクロール、Butachlor)

2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(2-プロポキシエチル)アセトアニリド(一般名プロチラクロール、Protilachlor)

2-クロロ-N-インプロピルアセトアニリド

ト(一般名クロルプロファミ、Chlorpropham)

2-(p-クロロベンジル)ジエチルチオカーバメート(一般名ベンチオカーブ、Benthiocarb)

5-エチルN,N-ヘキサメチレンチオカーバメート(一般名モリネート、Molinate)

[(メトキシカルボニル)アミノ]フェニル(3-メチルフェニル)カーバメート(一般名フェンメジファミ、Phenmedipham)

エチル3-フェニルカーボモイルオキシフェニルカーバメート(一般名デスメジファミ、Desmedipham)

クレア系除草剤

3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルクレア(一般名ジクロン、Diuron)

1,1-ジメチル-3-(α,α,α -トリフルオロ-m-トリル)クレア(一般名フルオメツロン、Fluometuron)

3-[4-(4-クロロフェノキシ)フェニル]-1,1-ジメチルクレア(一般名クロロクソン、Chloroxuron)

ド(一般名プロパクロール、Propachlor)

3',4'-ジクロロプロピオンアミド(一般名プロパニル、Propastil)

ジニトロフェニル系除草剤

4,6-ジニトロ- α -クレゾール(一般名DNOC)

2- α -ブチル-4,6-ジニトロフェノール(一般名ジノタブ、Dinotarb)

2- α -ブチル-4,4-ジニトロフェノール(一般名ジノセブ、Dinoseb)

N,N-ジエチル-2,6-ジニトロ-4-トリフルオロメチル-m-フェニレンジアミン(一般名ジエトラミン、Dinitramine)

α,α,α -トリフルオロ-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピル-p-トリフルアジン(一般名トリフルリン、Trifluralin)

4-メチルスルホニル-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピルアニリン(一般名ニトラリン、Nitralin)

N-(1-エチルプロピル)-2,6-ジニトロ

- 3,4-キシンリジン (一般名ペンディメタリン、Pendimethalin)
 フェノキシカルボン酸系除草剤
 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (一般名 2,4-D)
 2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸 (一般名 2,4,5-T)
 4-クロロ-*o*-トリルオキシ酢酸 (一般名 MCPA)
 4-(4-クロロ-*o*-トリルオキシ) 酢酸 (一般名 MCPB)
 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (一般名 2,4-DB)
 2-(4-クロロ-*o*-トリルオキシ) プロピオン酸 (一般名メロプロップ、Mecoprop)
 2-(2,4-ジクロロフェノキシ) プロピオン酸 (一般名ジクロプロップ、Dichlorprop)
 (RS)-2-(4-(2,4-ジクロロフェノキシ) フェノキシ) プロピオン酸 (一般名ジクロホップ、Dichlofop) 及びそのエステル類
 2,4,6-トリクロロフェニル-*o*-エトロフエニルエーテル (一般名クロルニトロフェン、Chlornitrofen)
 5-(2,4-ジクロロフェノキシ)-*o*-メトキシ-*o*-エトロフエニルエーテル (一般名クロメトキシニル、Chlormethoxynil)
 メチル 5-(2,4-ジクロロフェノキシ)-*o*-ニトロベンゾエート (一般名ビフェノックス、Bifenox)
 4-ニトロフェニル-*o*,*o*-トリフルオロ-2-エトロ-*p*-トリルエーテル (一般名フルオロジフェン、Fluorodifen)
 2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル-*o*-エトキシ-4-ニトロフェニルエーテル (一般名オキシフルオロフェン、Oxyfluorfen)
 5-(2-クロロ-*o*,*o*-トリフルオロ-*p*-トリルオキシ)-2-ニトロ安息香酸 (一般名アシフルオルフェン、Acifluorfen)
 複素炭素系除草剤
 3,4-ジクロロピリジン-2-カルボン酸
 カルボン酸系除草剤
 2,2-ジクロロプロピオン酸 (一般名グラボン、Dalapon)
 トリクロ酢酸 (一般名 TCA)
 2,3,6-トリクロロ安息香酸 (一般名 2,3,6-TBA)
 3,6-ジクロロ-*o*-アニシタアジッド (一般名ジカンパ、Dicamba)
 5-アミノ-2,5-ジクロロ安息香酸 (一般名クロルアムベン、Chloramben)
 ベンゾニトリル系除草剤
 2,6-ジクロロベンゾニトリル (一般名ジクロベニル、Dichlobenil)
 5,5-ジブロモ-4-ヒドロキシベンゾニトリル (一般名ブロモキシニル、Bromoxynil)
 4-ヒドロキシ-5,5-ジクロロベンゾニトリル (一般名イオキシニル、Ioxynil)
 ジフェニルエーテル系除草剤
 2,4-ジクロロフェニル 4-ニトロフェニルエーテル (一般名ニトロフェン、Nitrofen)
 (一般名クロビラリド、Clogyralid)
 4-アミノ-5,5,6-トリクロロピリジン-2-カルボン酸 (一般名ピクロラム、Picloram)
 (RS)-2-(4-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ) フェノキシ) プロピオン酸 (一般名フルアジホップ、Fluazifop) 及びそのエステル類
 4-(2,4-ジクロロベンジル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イル-*p*-トリルエニルホルネート (一般名ピラゾレート、Pyrazolate)
 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンジル)-5-フェナシルオキシピラゾール (一般名ピラゾキシフェン、Pyrazoxyfen)
 4-(2,4-ジクロロ-3-メチルベンジル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イル-*p*-トリルエニルホルネート (コード番号 MY-71)
 5-アミノ-4-クロロ-2-フェニルピリダジン-3(2H)-オン (一般名クロリダゾン、Chloridazon)

3-シクロヘキサジール-1,5,4,7-テトラヒ
ドロシクロペンタピリミジン-2,4 (3H)-ジ
オン (一般名レナシル、Lenacil)

5-ブromo-3-oxo-2-pyridyl-6-methyluracil
シル (一般名ブロマシル、Bromacil)

3-1-ブチル-5-クロロ-6-メチルウラ
シル (一般名ターバシル、Terbacil)

4-アミノ-3-メチル-6-フェニル-1,
2,4-トリアジン-5 (4H)-オン (一般名メタ
ミトロン、Metamitron)

4-アミノ-6-1-ブチル-3-メチルチ
オ-1,2,6-トリアジン-5 (4H)-オン (一般
名メトリブジン、Metribuzin)

3-インプロビル-1 (1H)-2,1,6-ベンゾチ
アジジン-4 (3H)-オン 2,2-ジオキソド
(一般名ベンタゾン、Bentazone)

2-クロロ-4,6-ビス(エチルアミノ)-
1,3,5-トリアジン (一般名シマジン、Simazine)

2-クロロ-4-エチルアミノ-6-インプ
ロビルアミノ-1,6,5-トリアジン (一般名ア

トラジン、Atrazine)

2,6-ビス[インプロビルアミノ]-6-メ
チルチオ-1,3,5-トリアジン (一般名プロメ
トリン、Prometryne)

1-(2-クロロフェニルスルホニル)-3-
(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリア
ジン-2-イル)ウレア (一般名クロルスルフ
ロン、Chlorosulfuron)

2-{[(4,5-ジメトキシピリミジン-2-イ
ル)アミノカルボニル]アミノスルホニルメチ
ル}安息香酸メチルニステル (コード名DPX-
84)

その他の除草剤

N,N-ジメチルジフェニルアセトアミド (一
般名ジフェナミド、Diphenamid)

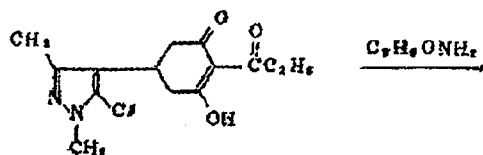
N-1-ナフチルメチルアミン酸 (一般名ナプタ
ラム、Naptalam)

等の除草剤を挙げることができる。

以下に本発明の代表的な実施例、比較例、処
方例を挙げるが本発明はこれらに限定されるも

のではない。

実施例1 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピ
ラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピ
オニル-2-シクロヘキサセン-1-オンの製造 (化合物系32)

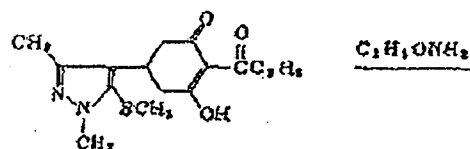


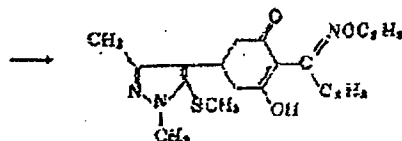
5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール
-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピ
オニル-2-シクロヘキサセン-1-オン 297g
(10ミリモル) をエタノール 10 ml に溶解し、

エトキシアミン 0.732g (12ミリモル) を含
むエタノール溶液 20 ml を加え室温で 8 時間溶
液中反応を行った。反応終了後溶液を減圧留去
し、飽和食塩水 30 ml を加え、希塩酸で pH を
5 に調整し、目的物を酢酸エチル (70 ml × 3)
で抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲル
カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキ
サン) で分離精製し目的物を結晶として 0.72g
を得た。

m.p. 72.8℃ 収率 92%

実施例2 5-(1,3-ジメチル-4-メチル
チオピラゾール-4-イル)-2-(1-エト
キシイミノプロピル)-6-ヒドロキシ-2
-シクロヘキサセン-1-オンの製造 (化合物
系37)





5-(1,5-ジメチル-3-メチルチオピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピオキシル-2-シクロヘキセン-1-オン
0.616g (2ミリモル) をエタノール 20 ml に溶解し、エトキシアミン 0.621g (2ミリモル) を含むエタノール溶液 5 ml を加え室温で 6 時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和食塩水 20 ml を加え、酢酸エチル (50 ml × 3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 0.563g を得た。

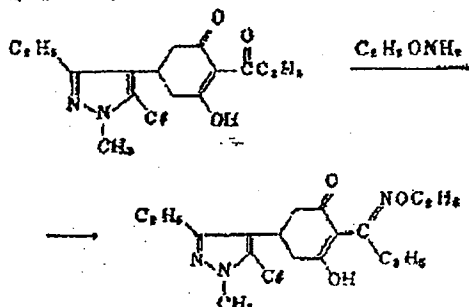
n_D^{25} 1.5621 収率 64%

実施例 3 5-(5-クロロ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピオキシル-2-シクロヘキセン-1-オン

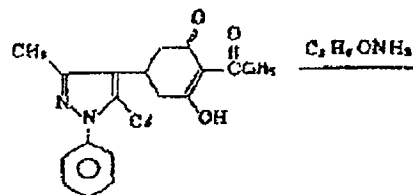
0.717g (2ミリモル) をエタノール 40 ml に溶解し、エトキシアミン 0.734g (2ミリモル) を含むエタノール溶液 10 ml を加え室温で 8 時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和食塩水 40 ml を加え、ジエチルエーテル (70 ml × 3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 0.532g を得た。

n_D^{25} 1.5755 収率 72%

実施例 4 5-(5-クロロ-3-エチル-1-メチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物 55)



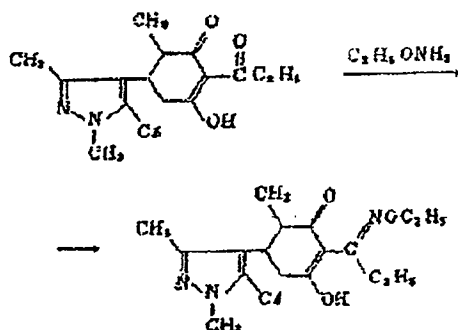
5-(5-クロロ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピオキシル-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物 47)



5-(5-クロロ-3-メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピオキシル-2-シクロヘキセン-1-オン 0.717g (2ミリモル) をエタノール 40 ml に溶解し、エトキシアミン 0.734g (2ミリモル) を含むエタノール溶液 10 ml を加え室温で 12 時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和食塩水 40 ml を加え、ジエチルエーテル (70 ml × 3) で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン) で分離精製し目的物を油状物として 1.50g を得た。

n_D^{25} 1.5450 収率 85%

実施例 5 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-エトキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-6-メチル-2-シクロヘキセン-1-オンの製造 (化合物 57)

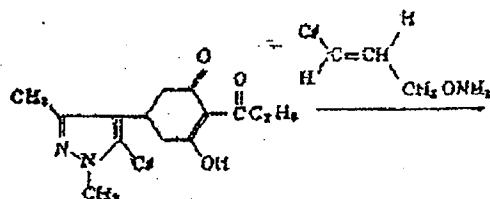


5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-5-メチル-2-プロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン0.621g(2.2ミリモル)をエタノール20mlに溶解し、エトキシアミン0.147g(2.2ミリモル)を含むエタノール溶液5mlを加え室温で6時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶媒を減圧留去し、飽和食塩水30mlを加え、酢酸エチル(20ml×3)で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマト

(3.2ミリモル)をエタノール30mlに溶解し、クニナルオキシアミン塩酸塩0.485g(3.5ミリモル)を加え室温で7時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として0.712gを得た。

n_D^{21} 1.5560 収率43%

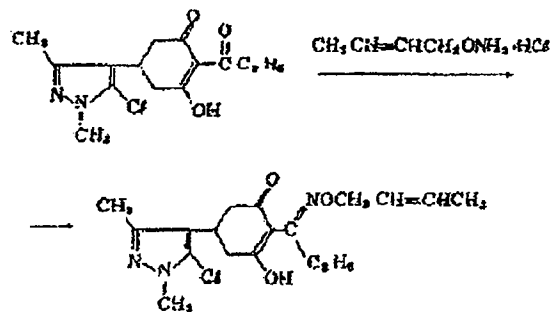
実施例7 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-(3-クロロ-2-プロペニルオキシイミノ)プロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造(化合物93)



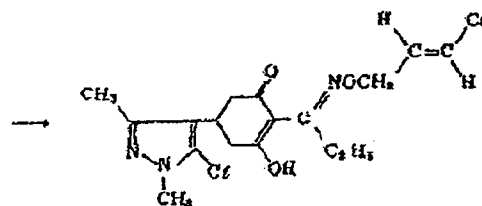
グラフィー(酢酸エチル:ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として0.53gを得た。

n_D^{180} 1.5248 収率75%

実施例4 5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-2-(1-クロナルオキシイミノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの製造(化合物97)



5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン0.890g



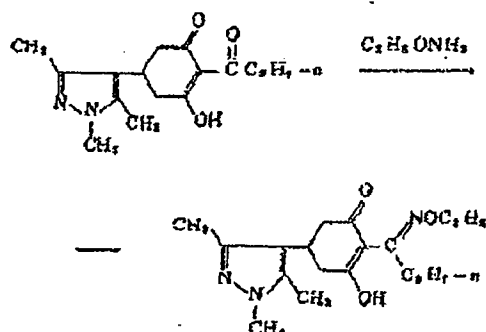
5-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン2.97g

(1.0ミリモル)をエタノール50mlに溶解し、(2)-3-クロロ-2-プロペニルオキシアミン(21g(1.2ミリモル)を含むエタノール溶液20mlを加え室温で8時間攪拌下反応を行う。

反応終了後、溶媒を減圧留去し、飽和食塩水80mlを加え、希塩酸でpHを5に調整した後酢酸エチル(70ml×3)で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として3.51gを得た。

n_D^{215} 1.5568 収率91%

実施例8 2-(1-エトキシイミノブチル)-
3-ヒドロキシ-5-(1,3,5-トリメチルピ
ラゾール-4-イル)-2-シクロヘキセン
-1-オンの製造 (化合物110)



2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(1,3,5-
トリメチルピラゾール-4-イル)-2-シ
クロヘキセン-1-オン 0.50g (2ミリモル)
をエタノール 10 ml に溶解し、エトキシアミン
0.147g (2.2ミリモル) を含むエタノール溶
液 5 ml を加え室温で 6 時間攪拌下反応を行う。

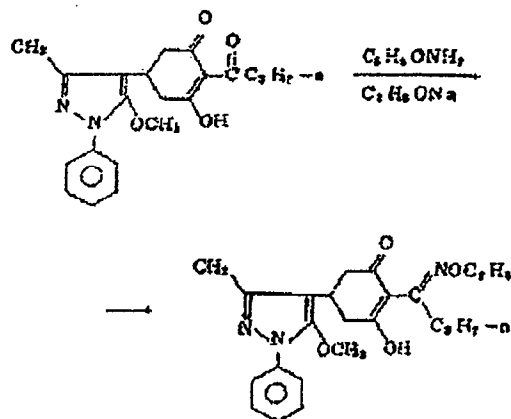
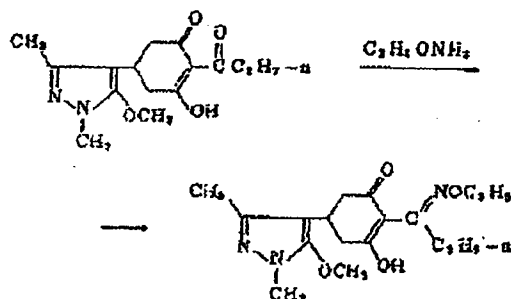
2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(5-メ
トキシ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)
-2-シクロヘキセン-1-オン 0.5g (5ミリ
モル) をエタノール 20 ml に溶解し、エトキシ
アミン 0.668g (5ミリモル) を含むエタノール
溶液 25 ml を加え室温で 10 時間攪拌下反応
を行う。反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和
食塩水 50 ml を加え、溶液で pH を 5 に調整
した後酢酸エチル (50 ml × 3) で目的物を抽
出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカ
ラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン)
で分離精製し目的物を結晶として 0.40g を得た。
m.p. 63.7℃ 収率 85%

実施例10 2-(1-エトキシイミノブチル)-
3-ヒドロキシ-5-(5-メトキシ-5-
メチル-1-フェニルピラゾール-4-イル)
-2-シクロヘキセン-1-オンの製造。
(化合物121)

反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和食塩水 10
ml を加え、酢酸エチル (20 ml × 3) で目的物
を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲル
カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキ
サン) で分離精製し目的物を抽出物として 0.55
g を得た。

n_D²⁰ 1.5388 収率 86%

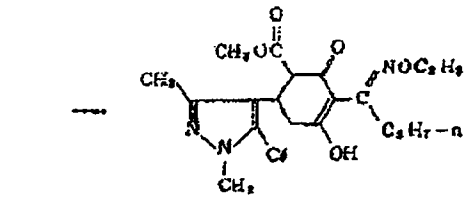
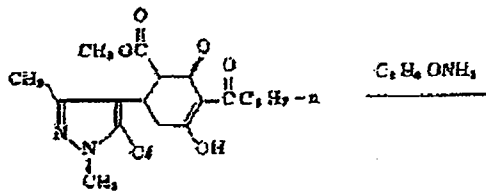
実施例9 2-(1-エトキシイミノブチル)-
3-ヒドロキシ-5-(3-メトキシ-1,3-
ジメチルピラゾール-4-イル)-2-シク
ロヘキセン-1-オンの製造 (化合物111)



2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(5-メ
トキシ-3-メチル-1-フェニルピラゾール
-4-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン
0.754g (2ミリモル) をエタノール 20 ml に
溶解し、エトキシアミン塩酸塩 0.29g (2.2
ミリモル) とナトリウムエタレート 0.15g (2.2
ミリモル) を加え室温で 8 時間攪拌下反応を行

う。反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和食塩水50mlを加え食塩酸でpHを5に調整した後酢酸エチル(50ml×5)で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル：ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として0.575gを得た。
 n_D^{20} 1.5477 収率71%

実施例11 6-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-5-(1-エトキシイミノブチル)-4-ヒドロキシ-2-オキソ-3-シクロヘキセンカルボン酸メチルエステルの製造(化合物128)



3-ブチリル-6-(5-クロロ-1,3-ジメチルピラゾール-4-イル)-4-ヒドロキシ-2-オキソ-3-シクロヘキセンカルボン酸メチルエステル0.737g(2ミリセル)をニタノール20mlに溶解し、エトキシアミン0.621g(2ミリセル)を含むエタノール溶液5mlを加え室温で6時間攪拌下反応を行う。反応終了後、溶液を減圧留去し、飽和食塩水20mlを加え、酢酸エチル(50ml×5)で目的物を抽出し、抽出液を乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル：ヘキサン)で分離精製し目的物を油状物として0.723gを得た。

n_D^{20} 1.5240

収率88%

試験例1：苗芽期の畑地雑草に対する効果

10cm×20cm×高さ5cmのポリエチレン製バットに土壌をつめ、畑地雑草であるエンバク、ノビエを、又作物としてコムギ、ダイズを播種覆土した。

これに有効成分(第1図記載の化合物)を所定濃度の散布液として処理した。処理後4日後に無処理と比較してそれぞれ除草効果を調査し、次の基準で判定を行なった。

除草活性の判定基準

5...75%以上100%除草

4...65%以上75%未満除草

3...75%以上65%未満除草

2...50%以上70%未満除草

1...50%以上50%未満除草

0...30%未満除草

結果を算る表に示す。

第3表

化合物 No.	薬量 (g/100ml)	作物種		雑草種	
		コムギ	ダイズ	エンバク	ノビエ
3	800	3	0	3	5
4	800	5	0	4	5
9	800	1	0	5	5
15	800	5	0	5	5
16	800	5	0	4	5
24	800	4	0	5	5
26	800	5	0	2	5
32	800	5	0	5	5
33	800	5	0	5	5
34	800	0	0	0	5
35	800	5	0	4	5
36	800	1	0	1	5
37	800	5	0	5	5
41	800	1	2	2	5
42	800	0	0	0	5
44	800	2	0	2	5

47	800	5	0	5	5
48	800	1	0	2	5
53	800	1	0	0	5
54	800	5	0	5	5
55	800	0	0	1	5
57	800	2	0	0	5
58	800	0	0	0	5
61	800	0	0	1	5
64	800	5	0	5	5
65	800	5	0	5	5
66	800	0	0	0	5
67	800	5	0	5	5
68	800	2	0	5	5
71	800	0	0	0	5
74	800	5	0	5	5
75	800	1	0	5	5
80	800	4	0	4	5
85	800	1	0	0	5
89	800	0	0	1	5

87	800	2	0	5	5
88	800	1	0	5	5
92	800	5	0	5	5
93	800	1	0	4	5
94	800	5	0	5	5
95	800	1	0	1	5
96	800	1	0	0	5
98	800	1	0	4	5
104	800	2	0	1	5
106	800	0	0	0	5
108	800	5	0	5	5
111	800	1	0	4	5
112	800	2	0	1	5
116	800	0	0	0	5
117	800	0	0	0	5
120	800	1	0	1	5
121	800	1	0	4	5
125	800	0	0	1	5
128	800	1	0	0	5

151	800	1	0	1	5
157	800	2	0	2	5
158	800	1	0	5	5
154	800	0	0	1	5
155	800	0	0	1	5
158	800	4	0	2	5
159	800	5	0	4	5
160	800	5	0	5	5

試験例2：出芽後の根生雑草に対する効果

10cm×20cm×高さ8cmのポリエチレン製
ボックスに、下記に示す有害雑草およびコムギ、
ダイズ種子を播種し、各々下記薬剤に
なるまで生育させ、有効成分を所定濃度となるよう
に、薬剤を処理した。

処理14日後に無処理と比較して、除草効果
及びダイズ又は小麦に対する被害の程度を調査
した。

供試雑草種及びその播期並びにダイズ播期

エンバク 2 播期

ノビニ 2 播期

コムギ 2 播期

ダイズ 第1 播期

判定の基準は試験例1に準じる。結果を第4表
に示す。

第 4 表

化合物 No.	薬量 (g/100g)	作物種		乾草率	
		コムギ	大麦	エンバク	ソビエ
3	800	3	0	3	3
4	800	4	3	5	5
9	800	4	3	5	5
13	800	5	2	5	5
15	800	4	2	5	5
24	800	5	0	4	4
26	800	3	0	5	5
32	800	5	2	5	5
53	800	5	0	5	5
54	800	5	0	5	5
55	800	5	0	5	5
56	800	5	0	5	5
57	800	5	0	5	5
61	800	5	0	4	6
62	800	1	5	2	2
66	800	2	5	5	5

47	800	5	0	5	5
48	800	4	0	5	5
53	800	4	1	5	5
54	800	3	0	4	5
55	800	0	1	3	3
57	800	5	0	3	5
58	800	2	0	4	5
61	800	1	0	3	4
64	800	5	4	5	5
65	800	5	0	5	5
66	800	2	0	5	5
67	800	5	0	5	5
68	800	5	0	4	2
71	800	1	5	4	2
74	800	5	0	5	5
75	800	2	0	5	5
80	800	2	0	5	5
83	800	2	0	5	4
85	800	1	0	2	4

87	800	5	2	4	5
88	800	5	1	5	5
92	800	5	3	5	5
93	800	5	2	5	5
94	800	5	0	5	5
95	800	5	0	5	5
96	800	5	0	5	5
98	800	5	0	5	5
104	800	5	0	4	5
106	800	5	0	3	5
108	800	5	0	5	5
111	800	5	0	5	5
112	800	5	0	5	5
116	800	1	5	5	5
117	800	1	5	3	2
120	800	2	0	5	5
121	800	2	0	5	5
125	800	5	1	5	5
129	800	0	0	4	5

131	800	2	0	5	5
137	800	5	0	5	5
138	800	5	0	5	5
154	800	5	0	5	5
155	800	6	0	5	5
158	800	5	0	5	5
159	800	5	0	5	5
160	800	5	0	5	5

処方例 1

化合物 1	50 部
クレー・ホワイトカーボンのクレー を主とする混合物	45 部
ポリオキシエチレンノニルフェニル エーテル	5 部

を均一に混合溶解してなる水和剤。

処方例 2

化合物 6	5 部
ペントナイト・クレーの混合物	90 部
リグニンスルホン酸カルシウム	5 部

を均一に混合溶解し、適量の水を加えてよく調
整し、造粒してなる殺剤。

処方例 3

化合物 5 1	50 部
キシレン	40 部
ポリオキシエチレンノニルフェニル エーテルとアルキルベンゼンスルホ ン酸カルシウムとの混合物	10 部

を均一に混合してなる乳剤。